

Τ.Ε.Ι. ΑΘΗΝΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ - ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓ. ΑΣΚΗΣΗ 3 : ΟΞΕΟΒΑΣΙΚΕΣ ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΕΙΣ

Επιμέλεια : Χ. ΣΤΑΘΟΥΛΟΠΟΥΛΟΥ

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Η ογκομετρική ανάλυση είναι μία από τις σπουδαιότερες μεθόδους ποσοτικής ανάλυσης και βρίσκει ευρεία εφαρμογή γιατί είναι ταχύτερη και εύκολη στους χειρισμούς.

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη μέτρηση των όγκων δύο διαλυμάτων που περιέχουν τις ουσίες που αντιδρούν πλήρως μεταξύ τους. Εάν είναι γνωστή η συγκέντρωση του ενός διαλύματος και μετρηθούν οι όγκοι των δύο διαλυμάτων που απαιτούνται για να περατωθεί η αντίδραση, βρίσκεται η συγκέντρωση του δευτέρου διαλύματος με βάση την στοιχειομετρική αντίδραση. Γι' αυτό απαραίτητη προϋπόθεση για να χρησιμοποιηθεί μια αντίδραση στην ογκομετρική ανάλυση είναι να είναι πλήρης (ποσοτική) και ταχεία.

Το διάλυμα της γνωστής συγκέντρωσης λέγεται πρότυπο διάλυμα. Το τέλος της αντίδρασης, δηλ. το σημείο που υπάρχουν ισοδύναμες ποσότητες από τις αντιδρώσες ουσίες (ισοδύναμο σημείο), προσδιορίζεται με διάφορους τρόπους. Με αλλαγή του χρώματος του διαλύματος ή με σχηματισμό εγχρώμου ιζήματος. Τις περισσότερες φορές όμως προσδιορίζεται με προσθήκη στο διάλυμα ουσιών, που ονομάζονται δείκτες και υφίστανται απότομη αλλαγή χρώματος στο τελικό σημείο.

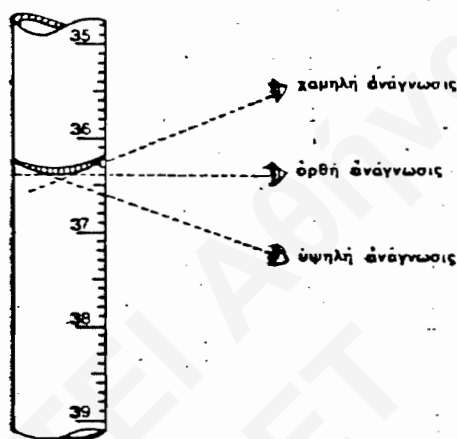
Ανάλογα με το είδος των χημικών αντιδράσεων που γίνονται κατά την διάρκεια της ογκομέτρησης διακρίνουμε τις ογκομετρικές αναλύσεις σε:

- α) Ογκομετρήσεις οξεοβασικές (αντίδραση εξουδετέρωσης)
- β) Ογκομετρήσεις οξειδοαναγωγικές (αντίδραση οξειδοαναγωγής)
- γ) Ογκομετρήσεις καθίζησης (αντίδραση σχηματισμού ιζήματος)
- δ) Ογκομετρήσεις συμπλοκομετρικές (αντίδραση σχηματισμού συμπλόκου)

### 2. ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗΣ

Η ογκομέτρηση εκτελείται ως ακολούθως:

Αρχικά πλένεται η προχοΐδα, πρώτα με νερό της βρύσης, μετά με απιονισμένο νερό και τέλος με μικρή ποσότητα του διαλύματος με το οποίο πρόκειται να πληρωθεί. Κλείνεται η στρόφιγγα και γεμίζεται η προχοΐδα με τη βοήθεια χωνιού με διάλυμα σε ύψος πάνω από το μηδέν. Ανοίγεται η στρόφιγγα και αφήνεται να εκρεύσει διάλυμα ώστε να γεμίσει όλο το άκρο της προχοΐδας κάτω από την στρόφιγγα και να μην υπάρχουν φουσαλλίδες αέρα. Αφήνεται να εκρεύσει διάλυμα μέχρι η πάνω επιφάνεια του διαλύματος να φθάσει στην ένδειξη μηδέν ή σε οποιαδήποτε άλλη ένδειξη. Όταν το διάλυμα είναι άχρωμο διαβάζεται η ένδειξη που εφάπτεται στο κάτω μέρος του μηνίσκου. Όταν το διάλυμα είναι έγχρωμο, όπως π.χ. διάλυμα  $KMnO_4$  τότε διαβάζεται η πάνω επιφάνεια του μηνίσκου. Για σωστή μέτρηση πρέπει ο οφθαλμός να βρίσκεται στο ύψος του μηνίσκου (σχήμα 1).



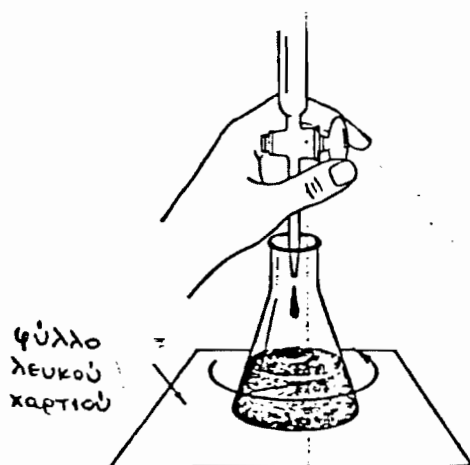
Σχήμα 1. Ανάγνωση προχοΐδας

Μεταφέρεται με σιφώνιο πληρώσεως ορισμένος όγκος του προσδιοριζόμενου διαλύματος σε κωνική φιάλη. Προστίθενται στη φιάλη λίγες σταγόνες του κατάλληλου δείκτη (εκτός αν ένα από τα διαλύματα δρα σαν δείκτης).

Προστίθεται στην κωνική φιάλη διάλυμα από την προχοΐδα μέχρις ότου το διάλυμα αλλάξει χρώμα. Στην αρχή η προσθήκη του διαλύματος από την προχοΐδα γίνεται γρήγορα και προς το τέλος σταγόνα-σταγόνα μέχρι του τελικού σημείου.

Κατά την διάρκεια της ογκομέτρησης ο χειρισμός της στρόφιγγας της προχοΐδας γίνεται με το αριστερό χέρι και με το δεξί χέρι ανακινείται συνεχώς κυκλικά η κωνική φιάλη που περιέχει το προς

μέτρηση διάλυμα. (σχήμα 2).



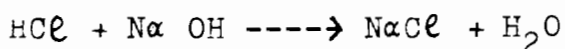
Σχήμα 2. Χειρισμός προχοϊδας

Το αποτέλεσμα της τιτλοδότησης είναι σωστό αν στο τελικό σημείο το τιτλοδετούμενο διάλυμα αλλάξει απότομα χρώμα με την προσθήκη μόνο μιας σταγόνας του τιτλοδότη (πρότυπο διάλυμα). Για να γίνεται εμφανέστερη η αλλαγή χρώματος τοποθετείται ένα φύλλο λευκού χαρτιού κάτω από την κωνική φιάλη. Συνήθως η πρώτη τιτλοδότηση μας δίνει κατά προσέγγιση αποτέλεσμα επειδή ξεπερνάμε το τελικό σημείο λόγω άγνοιας του απαιτούμενου όγκου του τιτλοδότη. Γι' αυτό επαναλαμβάνουμε την τιτλοδότηση. Αν π.χ. στην πρώτη τιτλοδότηση απαιτήθηκαν 25 ml μέχρι το Τ.Σ., στη δεύτερη τιτλοδότηση προσθέτουμε 24 ml από την προχοϊδα με γρήγορο ρυθμό ανακινώντας συγχρόνως την φιάλη και κατόπιν προσθέτουμε σταγόνα-σταγόνα το διάλυμα από την προχοϊδα μέχρι να φθάσουμε ακριβώς στο Τ.Σ.

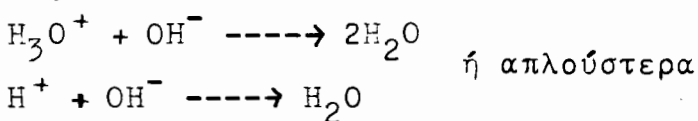
Για κάθε άγνωστο διάλυμα πρέπει να γίνουν τρεις τιτλοδοτήσεις και τα αποτελέσματα δεν πρέπει να διαφέρουν μεταξύ τους περισσότερο από 0,05 ml. Ο απαιτούμενος όγκος είναι ο μέσος όρος των τριών τιτλοδοτήσεων. Σε κάθε τιτλοδότηση του ίδιου άγνωστου διαλύματος οι συνθήκες πρέπει να διατηρηθούν σταθερές όσο είναι δυνατόν. Έτσι πρέπει να χρησιμοποιείται ίδια ποσότητα αγνώστου διαλύματος κάθε φορά, ίδια ποσότητα δείκτη και στο Τ.Σ. να έχουμε την ίδια ένταση χρώματος.

### 3. ΟΞΕΟΒΑΣΙΚΕΣ ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΕΙΣ

Κατά τις τιτλοδοτήσεις αυτές προσδιορίζονται οξέα ή βάσεις. Η αντίδραση που γίνεται είναι εξουδετέρωση, π.χ.



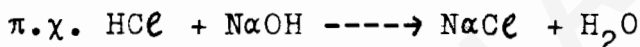
Η γενική αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε μια εξουδετέρωση συμβολίζεται:



Οι δείκτες που χρησιμοποιούνται στην οξυμετρία ή αλκαλιμετρία είναι ασθενείς οργανικές βάσεις ή οξέα των οποίων το χρώμα εξαρτάται από το pH του διαλύματος.

Σε μια οξεοβασική τιτλοδότηση ο δείκτης που θα χρησιμοποιήσουμε πρέπει να έχει περιοχή μεταπτώσεως πολύ κοντά στο pH που θα έχει το διάλυμα στο ισοδύναμο σημείο (Ι.Σ.) Διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις.

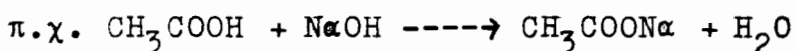
α) Τιτλοδότηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση ή ισχυρής βάσης με ισχυρό οξύ.



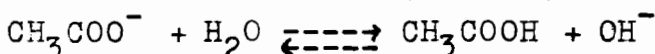
Στο Ι.Σ. θα υπάρχει μόνο NaCl. Το NaCl επειδή προέρχεται από ισχυρό οξύ ή ισχυρή βάση δεν υδρολύεται και διάλυμα αυτού έχει  $\text{pH} = 7$ . Αρά το pH του διαλύματος στο Ι.Σ. θα είναι 7. Ο πιο κατάλληλος δείκτης επομένως για την τιτλοδότηση αυτή θα πρέπει να έχει περιοχή μεταπτώσεως κοντά στο  $\text{pH} = 7$ .

Στη τιτλοδότηση μεταξύ ισχυρού οξέος και ισχυρής βάσης μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε και δείκτες που έχουν περιοχή μεταπτώσεως από  $\text{pH} = 4$  έως  $\text{pH} = 10$  χωρίς αισθητό σφάλμα.

β) Τιτλοδότηση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση

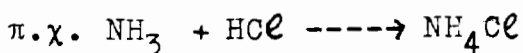


Στο Ι.Σ. το διάλυμα θα περιέχει  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , το οποίο υδρολύεται επειδή προέρχεται από ασθενές οξύ και ισχυρή βάση και το διάλυμα θα είναι αλκαλικό λόγω παραγωγής υδροξυλιδόντων ( $\text{OH}^-$ ).

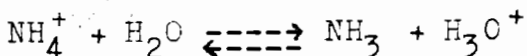


Ο δείκτης που θα χρησιμοποιήσουμε πρέπει να έχει περιοχή μεταπτώσεως σε  $\text{pH} > 7$ .

γ) Τιτλοδότηση ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ



Στο Ι.Σ. το διάλυμα θα περιέχει  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , που υδρολύεται και το διάλυμα θα είναι όξινο λόγω παραγωγής υδρογονοκατιόντων ( $\text{H}^+$ )



Ο δείκτης που θα χρησιμοποιήσουμε πρέπει να έχει περιοχή μεταπτώσεως σε  $\text{pH} < 7$

Υπολογισμοί

Σε μια οξεοβασική τιτλοδότηση ισχύει στο Ι.Σ.

$g\text{-eqs οξέος} = g\text{-eqs βάσεως}$

ή

$N \text{ οξέος} \times V \text{ οξέος} = N \text{ βάσεως} \times V \text{ βάσεως}$

Παράδειγμα:

Αν για την εξουδετέρωση 20 ml διαλύματος  $\text{NaOH}$  απαιτήθηκαν 22 ml διαλύματος  $\text{HCl}$  0,100N, να βρεθούν η κανονικότητα και η % κ.ο. περιεκτικότητα του διαλύματος  $\text{NaOH}$ .

Έχουμε:  $N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \implies$

$N_{\text{NaOH}} = \frac{N_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}} \implies$

$N_{\text{NaOH}} = \frac{0,100 \times 22 \text{ ml}}{20 \text{ ml}} \implies N_{\text{NaOH}} = 0,110$

Για την εύρεση της % κ.ο. περιεκτικότητας μετατρέπουμε τα  $g\text{-eq NaOH/lt}$  σε  $g/l$ .

Η κανονικότητα του διαλύματος  $\text{NaOH}$  είναι 0,110 N δηλ.

$0,110 g\text{-eq NaOH/lt}$ .

Το  $1 g\text{-eq NaOH} = \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1} = 40 g$

Αρα  $1 g\text{-eq NaOH}$  είναι  $40 g$

$0,110 g\text{-eq NaOH}$  "  $x$ ;

$x = 40 \times 0,110 = 4,4 g \text{ NaOH}$

Σε 1000 ml Διαλύματος υπάρχουν 4,4 g  $\text{NaOH}$

100 ml " "  $x$ ;

$x = \frac{4,4 g \times 100 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 0,44 g \text{ NaOH}$

Επομένως η περιεκτικότητα του διαλύματος  $\text{NaOH}$  είναι 0,44 %κ.ο.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

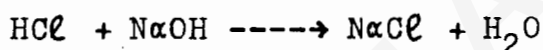
I. ΟΡΓΑΝΑ - ΣΚΕΥΗ - ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

- 1) Προχοΐδα των 50 ml
- 2) Σιφώνιο πλήρωσεως των 10 ml
- 3) Κωνική φιάλη των 250 ml
- 4) Πρότυπο διάλυμα HCl 0,100N
- 5) Διάλυμα NaOH
- 6) Διάλυμα CH<sub>3</sub>COOH
- 7) Διάλυμα NH<sub>3</sub>
- 8) Δείκτης κυανού της βρωμοθυμόλης
- 9) Δείκτης φαινολοφθαλεΐνη
- 10) Δείκτης ερυθρό του μεθυλίου

II. ΠΟΡΕΙΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

α) Τιτλοδότηση διαλύματος NaOH με πρότυπο διάλυμα HCl 0,100N

Η αντίδραση που γίνεται είναι:



Σε κωνική φιάλη μεταφέρονται με σιφώνιο πλήρωσεως 10 ml διαλύματος NaOH, 2-3 σταγόνες δείκτη κυανού της βρωμοθυμόλης (6,0 - 7,6, κίτρινο-κυανού) και απιονισμένο νερό μέχρι όγκου  $\approx$  50 ml.

Η προχοΐδα γεμίζεται με διάλυμα HCl. Σημειώνουμε την ένδειξη της προχοΐδας και ογκομετρούμε μέχρι αλλαγής χρώματος του διαλύματος από κυανού σε κίτρινο. Σημειώνουμε την ένδειξη της προχοΐδας. Η διαφορά των δύο ενδείξεων της προχοΐδας (τελική - αρχική) ισούται με τον όγκο του διαλύματος HCl που προσθέσαμε στην κωνική φιάλη.

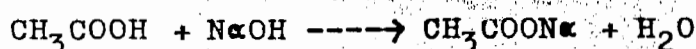
Η τιτλοδότηση επαναλαμβάνεται τρεις φορές και βρίσκεται ο μέσος όρος των τριών όγκων διαλύματος HCl

$$V_{\text{HCl}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

Ζητούμενα: 1) Εύρεση κανονικότητας N (-, ---) διαλύματος NaOH  
2) Εύρεση % κ.ο. διαλύματος NaOH

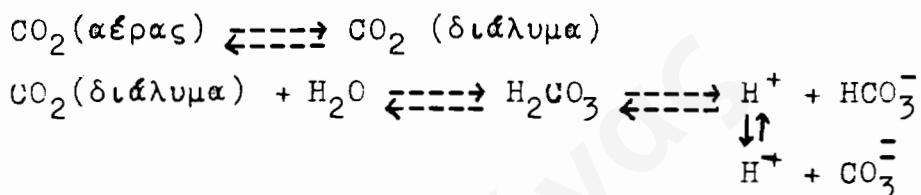
β) Τιτλοδότηση διαλύματος CH<sub>3</sub>COOH με πρότυπο διάλυμα NaOH

Η αντίδραση που γίνεται είναι:



Σαν πρότυπο διάλυμα NaOH θα χρησιμοποιήσουμε το Διάλυμα NaOH που τιτλοδοτήσαμε στην προηγούμενη ογκομέτρηση. Η προχοΐδα συμπληρώνεται με το διάλυμα NaOH γνωστής πλέον κανονικότητας N(-,---). Σε κωνική φιάλη μεταφέρονται με σιφώνιο πληρώσεως 10 ml διαλύματος CH<sub>3</sub>COOH, 2-3 σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνη (8,0 - 9,8, άχρωμο-ερυθρό) και απιονισμένο νερό μέχρι όγκου  $\approx$  50 ml. Ογκομετρούμε μέχρι εμφάνισης ελαφράς ροζ χροιάς η οποία διατηρείται για 15 - 20 SEC.

Το ρόδινο χρώμα εξαφανίζεται με την διάρκεια του χρόνου λόγω απορρόφησης CO<sub>2</sub> από την ατμόσφαιρα και ελάττωση του pH του διαλύματος με παραγωγή H<sup>+</sup> σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



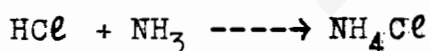
επαναλαμβάνεται η τιτλοδότηση τρεις φορές και βρίσκεται ο μέσος όρος των τριών όγκων διαλύματος NaOH

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

Ζητούμενα: 1) εύρεση κανονικότητας N(-,---) διαλύματος CH<sub>3</sub>COOH  
2) εύρεση % κ.ο. διαλύματος CH<sub>3</sub>COOH

γ) Τιτλοδότηση διαλύματος NH<sub>3</sub> με πρότυπο διάλυμα HCl 0,100 N

Η αντίδραση που γίνεται είναι;



Σε κωνική φιάλη μεταφέρονται με σιφώνιο πληρώσεως 10 ml διαλύματος NH<sub>3</sub>, 2-3 σταγόνες δείκτη ερυθρό του μεθυλίου (4,2 - 6,2 ερυθρό - κίτρινο) και απιονισμένο νερό μέχρι όγκου  $\approx$  50 ml.

Η προχοΐδα γεμίζεται με πρότυπο διάλυμα HCl 0,100 N.

Ογκομετρούμε μέχρι αλλαγής χρώματος από κίτρινο σε πορτοκαλέρυθρο. Επαναλαμβάνεται η τιτλοδότηση τρεις φορές και βρίσκουμε τον μέσο όρο των τριών όγκων διαλύματος HCl.

$$V_{\text{HCl}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}$$

Ζητούμενα: 1) εύρεση κανονικότητας N(-,---) διαλύματος NH<sub>3</sub>  
2) εύρεση % κ.ο. διαλύματος NH<sub>3</sub>

III. ΖΗΤΟΥΜΕΝΗ ΕΚΘΕΣΗ

- 1) Θεωρητικό μέρος.
- 2) Όργανα - σκεύη - αντιδραστήρια
- 3) Πορεία εργασίας
- 4) Αποτελέσματα

IV. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ - ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

- 1) Τι είναι πρότυπο διάλυμα;  
Τι είναι ισοδύναμο σημείο σε μία ογκομέτρηση;  
Ποιές προϋποθέσεις πρέπει να πληρεί μία αντίδραση για να χρησιμοποιηθεί σε μία ογκομετρική ανάλυση;
- 2) Πόσα ml διαλύματος HCl 0,1 N απαιτούνται για να εξουδετερώσουν.  
α) 10 ml διάλυμα NaOH 0,1 N  
β) 10 ml διάλυμα Ca(OH)<sub>2</sub> 0,1 N  
γ) 10 ml διάλυμα NaOH 1 N  
δ) 10 ml διάλυμα Ba(OH)<sub>2</sub> 0,5 N  
ε) 10 ml διάλυμα NH<sub>3</sub> 0,05 N.
- 3) Κατά την ογκομέτρηση 5 ml διαλύματος CH<sub>3</sub>COOH με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,100 N απαιτήθηκαν 8 ml διαλύματος NaOH. α) Ποιά η περιεκτικότητα του διαλύματος CH<sub>3</sub>COOH σε g CH<sub>3</sub>COOH/100 ml διαλύματος.  
β) Αν διατίθενται τρεις δείκτες με περιοχή μεταπτώσεως 5-6, 6-8 και 8-10 αντίστοιχα, ποιόν θα επιλέξετε στην παραπάνω ογκομέτρηση; Αιτιολογήστε την απάντηση.
- 4) Διαλύουμε 1,8g NaOH σε νερό και παίρνουμε 500 ml διάλυμα. Ογκομετρούμε 15 ml από το παραπάνω διάλυμα NaOH με πρότυπο διάλυμα HCl 0,100 N. Αν για πλήρη εξουδετέρωση απαιτήθηκαν 12 ml διαλύματος HCl ποιό η καθαρότητα του στερεού NaOH.
- 5) Τιτλοδοτούμε διάλυμα CH<sub>3</sub>COOH με πρότυπο διάλυμα NaOH και δείκτη φαινολοφθαλείνη (στη προχοϊδα το διάλυμα NaOH). Βρίσκουμε την κανονικότητα του διαλύματος CH<sub>3</sub>COOH εκτελώντας την τιτλοδότηση με προσοχή και τηρώντας όλους τους κανόνες σωστής ογκομέτρησης. Αν επαναλάβουμε την ογκομέτρηση κάνοντας τα παρακάτω πειραματικά λάθη, η κανονικότητα του CH<sub>3</sub>COOH θα βρεθεί μεγαλύτερη, μικρότερη ή ίση με την προηγούμενη;  
Αιτιολογήστε την απάντηση.  
α) Τιτλοδοτούμε και στο τελικό σημείο έχουμε εντονότερο ροζ χρώμα απ'ότι στην πρότυπη ογκομέτρηση. (Η ποσότητα του δείκτη ήταν ίδια



και στις δύο τιτλοδοτήσεις).

β) Το διάλυμα του NaOH στην προχοΐδα μένει αρκετή ώρα και κάποια ποσότητα νερού εξατμίζεται.

γ) Κατά την μεταφορά του διαλύματος  $\text{CH}_3\text{COOH}$  στην κωνική φιάλη χάνεται μια ποσότητα του διαλύματος.

ΤΕΙ Αθήνας  
ΣΑΕΤ